



PRODUÇÃO DE BIOCHAR A PARTIR DA PIRÓLISE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

PEREIRA, Lucas Lemos¹; ZUBIOLO, Claudia²; NASCIMENTO, Juciara dos Santos³; FREITAS, Lisiane dos Santos⁴; RUZENE, Denise Santos⁵; SILVA, Daniel Pereira⁶

¹ Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe, lucaslemos.ufs@hotmail.com

² Rede Nordeste de Biotecnologia - RENORBIO, Universidade Federal de Sergipe, czubiole@hotmail.com

³ Rede Nordeste de Biotecnologia - RENORBIO, Universidade Federal de Sergipe, juciara.n.s@gmail.com

⁴ Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, lisiane_santos_freitas@yahoo.com.br

⁵ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, ruzeneds@hotmail.com

⁶ Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Sergipe, silvadp@hotmail.com

Resumo: *Resíduos lignocelulósicos, encontrados abundantemente em todo território nacional, têm sido utilizados como fonte de biomassa por se destacar no cenário energético, socioeconômico e socioambiental. Dentre as formas de transformação de biomassa, a pirólise é uma alternativa viável e tem sido utilizada para produção de produtos líquidos (bio-óleo), sólidos (bio carvão) e gasosos (bio-gás). O processo de pirólise pode ser definido como a degradação térmica do material orgânico na ausência parcial ou total de oxigênio, em altas temperaturas. Um dos produtos em destaque nesse processo é o bio carvão (biochar), produto este, que apresenta importantes aplicações como adsorvente para tratamento de águas residuais, atuando na remoção de corantes metálicos e outros poluentes, na correção do solo (fertilizante) através da retenção de nitrogênio, enxofre, fosfatos, cálcio e matéria orgânica no solo. Sendo assim, espera-se que alternativas provenientes de resíduos lignocelulósicos venham a ser utilizados para aumentar o valor agregado dos resíduos e potencializar o seu uso como fonte de matéria-prima para interesse industrial.*

Palavras-chave: Resíduos lignocelulósicos, Pirólise, Bio carvão

BIOCHAR PRODUCTION WASTE PYROLYSIS FROM AGROINDUSTRIAL

Abstract: *Lignocellulosic residues, found abundantly throughout the country, they have been used as a source of biomass for themselves in the energy scenario, socioeconomic and environmental of the country, due to its composition and its higher added value. Among the forms of transformation of biomass, pyrolysis is a viable alternative has been used to produce liquid products (bio-oil), solid (biochar) and gas (biogas). The pyrolysis process can be defined as the thermal degradation of organic material in total or partial absence of oxygen at high temperatures. One of the featured products in this process are the bio-carbon (biochar), a product which has important applications as adsorbent for the treatment of wastewater, removing metallic dyes and other pollutants, making the patch of soil (fertilizer) and promotes retention nitrogen, sulfur, phosphates, calcium and organic matter in the soil. Thus, it is expected that alternative energy system to be generated through the use of lignocellulosic residues, as well as the diversification of the potential of the feedstock in the generation of products with industrial interest.*

Keywords: lignocellulosic residues, Pyrolysis, Biochar

1. Introdução

Os problemas globais associados ao uso intensivo de combustíveis fósseis aumentaram nos últimos anos o interesse por processos termoquímicos de conversão de biomassa em combustíveis, produtos químicos e outros materiais (Wild et al., 2009). Entre todas as energias renováveis, a energia de biomassa tem recebido crescente interesse devido à sua disponibilidade a nível mundial (PATEL 2014).

Dentre as matérias-primas lignocelulósicas, os materiais agroindustriais destacam-se pelo caráter de resíduo, conferido por sua obtenção após o processamento de matérias-primas que apresentam maior valor agregado (Aguiar e Ferraz, 2011).

A conversão termoquímica apresenta-se como uma nova concepção de tratamento de resíduos de biomassa e vem se consolidando como uma nova tecnologia viável para o reaproveitamento integral das matérias-primas lignocelulósicas, como madeira e seus derivados, bagaços e rejeitos da cana-de-açúcar, resíduos agrícolas, matéria orgânica de resíduos sólidos urbanos entre outros (LABEGALINI, 2013).

Os processos de conversão termoquímica mais estudados são: combustão, liquefação, gaseificação e pirólise. Dentro desse contexto, a pirólise se destaca como processo que apresenta maior potencial de aplicação em conversão termoquímica da biomassa (TAYLOR, 2008). Desse processo resultam produtos gasosos, líquidos e sólidos (biochar), onde um maior rendimento e eficiência do processo será condicionado às condições empregadas no mesmo, levando a uma maximização da produção dos seus respectivos produtos se bem otimizadas. (BRIDGWATER, 2012; PA, 1996).

A produção de biochar pode ser obtida de diversas matérias orgânicas, sendo os mais comuns, provenientes das atividades agrícolas. Entre essas matérias-primas destacam-se: cavacos de madeira, serragem, restos de poda de árvores, resíduos da agricultura, dejetos de animais, esterco, lodo, entre outros (LORENZ; LAL, 2014).

O biochar apresenta-se como produto carbonado poroso da pirólise ou da combustão incompleta da matéria orgânica. Constituído de recalcitrante orgânico (CO), que ajuda na mitigação do aquecimento global e melhoria da fertilidade do solo (LUO, 2015; LEHMANN *et al.*, 2011). Além disso, é um produto importante para tratamento de águas residuais, removendo corantes metálicos e outros poluentes (LEHMANN, 2007).

É um produto que apresenta grande potencial para o ambiente com a redução das emissões de CO₂ e sequestro de carbono e para os agricultores, gerando uma renda adicional através da produção de energia de combustíveis renováveis sólidos, bem como a produção de adsorventes (XU, 2014).

2. Resíduos agroindustriais lignocelulósicos

Resíduos agroindustriais, tais como resíduos de biomassa, estão em crescente destaque e sendo reconhecidos como matérias-primas renováveis valiosas, devido à sua rica composição em carbono (KWAPINSKI, 2010). Resíduos agroindustriais representam como fontes potenciais de fornecimento de matéria-prima para a indústria química renovável, devido a grande quantidade produzida e as cadeias bem estabelecidas, o que, em alguns casos, facilita sua utilização. A busca para a utilização destes resíduos em produtos nobres segue a mesma lógica da indústria do petróleo; ou seja, a diversificação do potencial da matéria-prima, levando a uma ramificação de novos produtos a partir das frações constituintes (VAZ JÚNIOR, 2013).

A biomassa é composta principalmente de celulose, hemicelulose, lignina, e em menores proporções, resinas, taninos, ácidos graxos, fenóis, compostos nitrogenados (proteínas) e sais

minerais. O teor destes componentes da biomassa varia dependendo do tipo biomassa. Geralmente, apresentam 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 10-25% de lignina em peso de massa total seca (IQBAL *et al.*, 2011; KUMAR *et al.*, 2009). Sua conversão gera uma variedade de produtos, com pouco desperdício e emissões, maximizando os ganhos econômicos, minimizando os aspectos ambientais negativos, e melhorando a eficácia e sustentabilidade das cadeias agroindustriais (ROSA e SOUZA, 2011).

3. Pirólise

A pirólise consiste na degradação térmica (com temperaturas acima de 400°C) da matéria orgânica, na ausência parcial ou total de agente oxidante. Desse processo resultam produtos gasosos (bio gás), líquidos (bio-óleo) e sólidos (bio char) (BRIDGWATER, 2012).

Nos procedimentos envolvendo pirólise, vários fatores afetam a taxa de conversão e rendimentos, composição e propriedades das classes de produtos, tendo como principais parâmetros a serem monitorados a temperatura, fluxo e a taxa de aquecimento. Além disso, as propriedades de cada biomassa (composição química, teor e composição de cinzas, tamanho de partícula e a forma, densidade, teor de umidade, entre outros) influencia na composição e nos produtos gerados através da pirólise como também desempenham um papel importante para avaliar a predisposição em aproveitamento como fonte de energia ou para indústria química (BLASI, 2008; BON *et al.*, 2008). Durante a pirólise as matérias-primas são degradadas a temperaturas entre 350 e 1000 °C (ATES, 2013);). A perda de massa do produto de partida depende da temperatura e duração do processo de pirólise (ONAY, 2003).

Existem diversos tipos de reatores, contudo os mais empregados nos processos de pirólises são os de leito fluidizados e leito fixo. No leito fluidizado, a biomassa é submetida a altas temperaturas em ambiente inerte, as partículas são fluidizadas e os produtos coletados sob resfriamento (BRIDGWATER, 2012). Já para o leito fixo, o aquecimento do sistema é controlado e o fluxo de gás de arraste, é colocado em contato com a biomassa, também seca, resfriada e de granulometria definida, na qual os produtos são levados para fora do leito em direção ao frasco coletor (ALMEIDA, 2010).

O conhecimento das características de pirólise dos três componentes principais é essencialmente importante para uma melhor compreensão da conversão química da biomassa, auxiliando na seleção de fontes adequadas de biomassa para a geração de produtos desejados (GAO, 2016).

4. Biochar

A fração sólida resultante do processo de pirólise é, em geral, também chamada de bio carvão ou biochar, sendo composta de um material organofuncionalizado que vem sendo estudado, entre outras aplicações, para a incorporação no solo na aceleração da degradação da matéria orgânica ou no balanceamento da carga de nitrogênio (SUN *et al.* 2016).

É possível obter a produção de biochar a partir de qualquer fonte de biomassa. Porém, devidas às diferenças existentes na composição química (teores de lignina, extrativos, celuloses e hemiceluloses) e na morfologia desses materiais, assim como nas condições da pirólise, o produto obtido poderão apresentar características físicas e químicas diferentes, tais como porosidade, superfície específica, pH, capacidade de troca iônica, recalcitrância entre outros de acordo com a composição de cada biomassa (MAIA, 2011).

A temperatura de pirólise afeta significativamente as características do biochar em relação à sua composição química e a superfície elementar. Biocarvão produzido a baixa temperatura têm valores baixos de pH e pode ser adequado para melhorar a fertilidade de solos de pH elevado (AL-WABEL, 2013). A temperatura à qual o biocarvão é produzido tem um efeito significativo sobre as propriedades físico-químicas (BRUUN, 2010), sendo que o rendimento do biochar diminui a temperaturas elevadas (ONAY, 2013).

Vários estudos demonstraram que a qualidade e composição química do biocarvão dependem das condições da matéria-prima e produção (Demirbas, 2004; Gaskin et al., 2008; Hossain et al, 2011.; Canção e Guo, 2012; Bruun et al., 2012). Outros estudos sugeriram também que os métodos de conversão / produção pode também desempenhar um papel importante no controle das propriedades do biochar (LIVRA, 2011). Portanto, é possível produzir diferentes tipos de biochar a partir das matérias-primas diferentes, alterando as condições de pirólise (YUAN *et al* 2011).

A porosidade do biochar é resultante das estruturas de células e poros do material de origem. Sua composição química também pode causar mudanças estruturais devido a ocorrência de liberação de gases, derretimento e fusão (CONS, 2015).

Para a obtenção de grande quantidade de biochar é necessário baixas temperaturas e baixas taxas de aquecimento, já a alta reatividade está associada à granulometria da biomassa, ou seja, quanto menor a granulometria, mais reativo é o carvão (DERMIBAS, 2004).

5. Aplicações do biochar

Os produtos químicos obtidos a partir de coprodutos e resíduos são os que possuem o maior potencial em agregar valor nas cadeias produtivas da biomassa, em função da participação estratégica da indústria química no fornecimento de insumos e produtos finais a diversos setores da economia, como: petroquímico, farmacêutico, automotivo, da construção civil, agronegócio, cosméticos, entre outros (VAZ JÚNIOR, 2011).

Na agricultura o biochar é usado, incorporando no solo como adsorvente alternativo para remover diferentes tipos de contaminantes, incluindo metais pesados, nutrientes e também para melhorar o desempenho de culturas (INYANG, 2012; VERHEIJEN et al., 2010). As características físicas do biochar dependem não somente da matéria-prima e condições de pirólise, mas também, do manuseio antes e depois da carbonização (Downie et al. 2009). Aspectos como estrutura microporosa e alto teor de carbono faz com que o biochar seja útil para diversas aplicações industriais (McHenry, 2009).

Estudos relatam que, além de reduzir a emissão de CO₂, a aplicação do biochar no solo tem a capacidade de aumentar seu pH (Novak et al, 2009; Hossain et al., 2010). Uma vez incorporado no solo, o biochar pode alterar diversas propriedades físicas e químicas do solo podendo, por exemplo, dependendo da matéria-prima e do processo de carbonização, contribuir significativamente como fonte de nutrientes (Kookana et al. 2011).

De modo geral, os mecanismos que explicam os efeitos da adição de biochar ao solo estão ligados às propriedades particulares do biochar, que variam de acordo com a matéria-prima e condições do processo, condições do solo e fatores climáticos (JOSEPH, 2010).

Alguns tipos de biochar agem como adsorventes de nutrientes, o que leva ao aumento da eficiência da adubação (Madari et al. 2010). O emprego do biochar tem sido economicamente utilizado na remoção de corante têxtil (RANGABHASHIYAM, 2013), geração de energia como combustível por conter um percentual elevado de carbono (MUI, 2010), sendo também empregado na indústria de purificação na remoção de metais pesados (MOHAN, 2011).

Segundo Cha et al (2016) o biochar pode ser utilizado como catalisador para o controle de poluição do ar, principalmente para conversão de amônia e como catalisador para a produção de biodiesel. Além de servir como suporte para catalisadores na produção de Singas.

6. Considerações finais

Dentro do contexto apresentado neste trabalho, procurou fazer uma breve revisão e apresentar os produtos gerados pela pirólise de resíduos lignocelulósicos, enfatizando a produção de biochar, suas características que poderão levar a um maior rendimento desse produto de acordo com sua composição física, química e parâmetros adotados em cada pirólise, bem como suas aplicações, principalmente na agricultura, onde o biochar é incorporado ao solo, sendo uma alternativa para remover diferentes tipos de contaminantes, ou correção do pH, proporcionando um melhor desempenho das culturas agrícolas.

Agradecimentos

Todos os autores são gratos pelo apoio da Universidade Federal de Sergipe (UFS), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE).

Referências Bibliográficas

- AGUIAR, A., FERRAZ, A.; Revisão: Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. *Quim. Nova*, 34:1729-1738, 2011.
- ALMEIDA, S. R. Pirólise de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos, 2010. 74f. Dissertação (Mestrado em ciências dos materiais) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- BLASI, C. DI. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.34, p.47–90, 2008.
- BON, E.P.S.; FERRARA, M.A; CORVO, M.L. Enzimas em biotecnologia: produção, aplicação e Mercado. Rio de Janeiro: Interciência: UFRJ: CAPES: FAPERJ: FTC, Portugal, p.506, 2008.
- BRIDGWATER, A. V. Review os fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.
- CHA, J.S.; PARK, S.H.; JUNG, S.C.; RYU, C.; JEON, J.K.; SHIN, M.C.; PARK, Y.K. Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 40, 1–15, 2016.
- D. MOHAN, S. RAJPUT, V.K. SINGH, P.H. STEELE, C.U. PITTMAN. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *J Hazard Mater*, 188 (1–3) (2011), pp. 319–333.
- DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio – char yield from pyrolysis of agricultural residues. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004;72(2):243–8.
- E.L.K. MUI, W.H. CHEUNG, M. VALIX, G. MCKAY. Dye adsorption onto char from bamboo. *J Hazard Mater*, 177 (1–3) (2010), pp. 1001–1005.
- E.W. BRUUN, H. HAUGGAARD-NIELSEN, N. IBRAHIM, H. EGSGAARD, P. AMBUS, P. A. JENSEN,; Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass Bioenergy*, 35 (2011), p. 1182 119.

- F. ATEŞ, N. MISKOLCZI, N. BORSODI. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: product yields, gas and pyrolysis oil properties. *Bioresour Technol*, 133 (2013), pp. 443–454.
- GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. *Química Nova*, São Paulo, v.33, n.4, p.781-786, 2010.
- HORNE PA, WILLIAMS PT. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel* 1996;75(9):1051–9.
- HUANG H., YUAN X., ZENG G., WANG J., LI H., ZHOU C., PEI X., YOU Q., CHEN L. Thermochemical liquefaction characteristics of microalgae in sub-and super- critical ethanol. *Fuel Process.Technol.* 2011; 92(1):147–53.
- J.A. LIBRA, K.S. RO, C. KAMMANN, A. FUNKE.; Emmerich. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2 (2011), pp. 89–124.
- JOSEPH, S. D.; CAMPS- ARBESTAIN; Na investigation into the reactions of biochar in soil. *Australian Journal os soil research*, Victoria, v. 48, 0.501-515, 2010.
- KOOKANA, R.S.; SARMAH, A.K.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E.; SINGH, B. Biochar application to soil: agronomic and environment benefits and unintended consequences. *Advances in Agronomy* 112, 103-143, 2011.
- L. LUO, C. XU, Z. CHEN, S. ZHANG. Properties of biomass-derived biochars: combined effects of operating conditions and biomass types. *Bioresour Technol*, 192 (2015), pp. 83–89.
- LEHMANN, J. Bio-energy in the Black. *Front. Ecol. Environ.* 5 (7), 381–387, 2007.
- LEHMANN, J., RILLIG, M.C., THIES, J., MASIELLO, C.A., HOCKADAY, W.C., CROWLEY, D., 2011. Biochar effects on soil biota – a review. *Soil Biol. Biochem.* 43, 1812–1836.
- M. INYANG, B. GAO, Y. YAO, Y. XUE, A.R. ZIMMERMAN, P. PULLAMMANAPPALLIL, X. CAO. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresour. Technol.*, 110 (2012), pp. 50–56.
- M. PATEL, X. ZHANG, A. KUMAR. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 53 (2016), pp. 1486–1499.
- M.I. AL-WABEL, A. AL-OMRAN, A.H. EL-NAGGAR, M. NADEEM, A.R. A USMAN. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresour Technol*, 131 (2013), pp. 374–379.
- M.P. MCHENRY. Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: certainty, uncertainty and risk. *Agric Ecosyst Environ*, 129 (1–3) (2009), pp. 1–7.
- MAIA, CLAUDIA MARIA BRANCO DE FREITAS. Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa. 2011.
- O. ONAY, KOCKAR O.M. SLOW. Fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renew Energy*, 28 (2003), pp. 2417–2433.
- ROSA, M. F. ; SOUZA FILHO, M S. M.; Valorização de resíduos da agroindústria. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, 2011.
- S. RANGABHASHIYAM, N. ANU, N. SELVARAJU. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J Environ Chem Eng*, 1 (4) (2013), pp. 629–641.
- SIMS, TAYLOR. From first to second generation biofuel technologies. *Int. Energy Agency* (2008), pp. 1–124.
- SUN, DAQUAN. YU LAN, XU G., E., JUN MENG, WENFU CHEN. Biochar as a novel niche for culturing microbial communities in composting. *Waste Management*, In Press Corrected Proof. Available online 13 May 2016.
- VAZ JÚNIOR, S. Biomassa para Química Verde. EMBRAPA AGRONEGÓCIO. Brasília-DF, pág. 186, 2013.
- VAZ JÚNIOR, S. Uso dos Coprodutos e Resíduos de biomassa para obtenção de produtos químicos renováveis, EMBRAPA AGROENERGIA. 2011.
- W. KWAPINSKI, C.M.P. BYRNE, E. KRYACHKO, P. WOLFRAM, C. ADLEY, J.J. LEAHY, *et al.* Biochar from biomass and waste. *Waste Biomass Valorization*, 1 (2010), pp. 177–189.

WILD, P.J.; DEN UIL, H.; REITH, J.H.; KIEL, J.H.A.; HEERES, H.J. Biomass valorisation by staged degasification: A new pyrolysis-based thermochemical conversion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 85, p. 124–133, 2009.

X. XU, X. CAO, L. ZHAO, H. ZHOUA, Q. LUO. Interaction of organic and inorganic fractions of biochar with Pb(II) ion: further elucidation of mechanisms for Pb(II) removal by biocha. *RSC Adv.*, 4 (2014), pp. 44930–44937.